

(54) PRODUCTION OF LOWER FATTY ACID ESTER

(11) 5-170698 (A) (43) 9.7.1993 (19) JP

(21) Appl. No. 3-317415 (22) 5.11.1991

(71) SHOWA DENKO K.K. (72) TOSHIRO SUZUKI(4)

(51) Int. Cl.⁵ C07C69/14, B01J23/28, B01J23/30, B01J27/188, B01J27/19, B01J31/34, C07C67/04, C07C69/54//C07B61/00

PURPOSE: To produce a lower fatty acid ester in high hourly space yield on an industrial scale at a low cost by esterifying a lower fatty acid with a lower olefin using a catalyst having high activity and long life.

CONSTITUTION: The above object for the production of a lower fatty acid ester can be achieved by using a catalyst produced by contacting at least one kind of heteropolyacid salt selected from (1) cesium salt, (2) rubidium salt, (3) thallium salt, (4) ammonium salt and (5) potassium salt of phosphotungstic acid, silicotungstic acid, phosphomolybdic acid and silicomolybdic acid with water-containing or anhydrous organic carboxylic acid and organic carboxylic acid ester in vapor phase.

15		16
No	ラップサンプル (Hr~Hr)	酢酸エチル収率 (%)
1	0~6	22.3
2	6~12	21.8
3	12~18	22.1
4	18~24	21.6
5	24~30	22.5

【0035】実施例57

触媒、触媒充填量、原料導入速度等の条件は総て実施例 10 の条件で反応時間（原料導入時間）を30時間とし、各々6時間毎に集められた反応液をそれぞれ分析して、酢酸エチルの収率を求めた。結果は表6に掲げたように*

*触媒は30時間を経過しても依然、充分な活性を維持している事がわかる。

【0036】

【表6】

表6

No	ラップサンプル (Hr~Hr)	酢酸エチル収率 (%)
1	0~6	22.0
2	6~12	21.7
3	12~18	21.4
4	18~24	21.8
5	24~30	21.9

【0037】比較例10

触媒をアンバーリストに代え、原料導入時間を12時間とし、それぞれ3時間毎に、集められた反応液を分析し酢酸エチルの収率を求めた。結果は表7に示したよう※

※に、この触媒は6時間を経過すると極端に活性の低下が認められた。

【0038】

【表7】

表7

No	ラップサンプル (Hr~Hr)	酢酸エチル収率 (%)
1	0~3	10.1
2	3~6	1.9
3	6~9	1.4
4	9~12	0.9

【0039】実施例58~68

触媒を表8に掲げたものに代え、原料導入速度を実施例 1 に比較して2倍とした以外は総て実施例1ど同一の条件で反応を行った。結果は表8に示したように良い収率 40

で酢酸エチルは生成した。

【0040】

【表8】

表8

	触媒	流通時間 (Hr)	酢酸エチル収率 (%)
実施例58	PW-Cs(80)-Li(2)	3.0	16.8
実施例59	PW-Cs(80)-Na(2)	3.0	15.9
実施例60	PW-Cs(80)-K(2)	3.0	16.4
実施例61	PW-Cs(80)-Rb(2)	3.0	17.1
実施例62	PW-Cs(80)-Cr(2)	3.0	16.8
実施例63	PW-Cs(80)-Fe(2)	3.0	17.1

17

18

実施例64	PW-Cs(80)-Co(2)	3.0	16.1
実施例65	PW-Cs(80)-Ni(2)	3.0	16.4
実施例66	PW-Cs(80)-Cu(2)	3.0	15.7
実施例67	PW-Cs(80)-Ag(2)	3.0	16.4
実施例68	PW-Cs(80)-Pb(2)	3.0	15.3

【0041】実施例69~90

*に、反応系に更に水を導入する事で酢酸エチルの収率は一段と向上した。

触媒として表9に掲げたものをそれぞれ5ml使用し、

実施例1と比較して反応系に更に水を0.08g/Hr

【0042】

の導入速度で導入した以外の条件は総て実施例1又は2

【表9】

と同一の条件で反応を行った。結果は表9に示したよう*

表9

触媒	流通時間 (H r)	酢酸エチル収率 (%)
実施例 6 9 PW-Cs(80)-Li(2)	3. 0	2 8. 4
実施例 7 0 PW-Cs(80)-Li(2)	6. 0	2 8. 9
実施例 7 1 PW-Cs(80)-Na(2)	3. 0	2 7. 9
実施例 7 2 PW-Cs(80)-Na(2)	6. 0	2 7. 7
実施例 7 3 PW-Cs(80)-K(2)	3. 0	2 8. 7
実施例 7 4 PW-Cs(80)-K(2)	6. 0	2 9. 1
実施例 7 5 PW-Cs(80)-Rb(2)	3. 0	2 8. 7
実施例 7 6 PW-Cs(80)-Rb(2)	6. 0	2 9. 3
実施例 7 7 PW-Cs(80)-Cr(2)	3. 0	2 9. 4
実施例 7 8 PW-Cs(80)-Cr(2)	6. 0	2 8. 9
実施例 7 9 PW-Cs(80)-Fe(2)	3. 0	2 9. 2
実施例 8 0 PW-Cs(80)-Fe(2)	6. 0	2 9. 4
実施例 8 1 PW-Cs(80)-Co(2)	3. 0	2 8. 4
実施例 8 2 PW-Cs(80)-Co(2)	6. 0	2 8. 7
実施例 8 3 PW-Cs(80)-Ni(2)	3. 0	2 8. 8
実施例 8 4 PW-Cs(80)-Ni(2)	6. 0	2 8. 3
実施例 8 5 PW-Cs(80)-Cu(2)	3. 0	2 8. 6
実施例 8 6 PW-Cs(80)-Cu(2)	6. 0	2 8. 9
実施例 8 7 PW-Cs(80)-Ag(2)	3. 0	2 9. 0
実施例 8 8 PW-Cs(80)-Ag(2)	6. 0	2 9. 3
実施例 8 9 PW-Cs(80)-Pb(2)	3. 0	2 9. 1
実施例 9 0 PW-Cs(80)-Pb(2)	6. 0	2 9. 3

【0043】比較例11~19

例13~18の触媒では6時間と、短時間反応でも触媒の活性低下は顕著であった。

触媒を表10に示したものの5mlとした以外は総て実施例69および70と同一に条件で反応を行った。結果は表10に掲げたようにそれぞれの触媒とも、本発明における触媒に比較して活性は低かった。これに加えて比較

【0044】

【表10】

表10

	触媒	流通時間 (H r)	酢酸エチル収率 (%)
比較例 1 1	PW-Cs (80)	3. 0	2 6. 3
比較例 1 2	PW-Cs (80)	6. 0	2 5. 9
比較例 1 3	アンパーリスト 1 5	3. 0	8. 4

19		20	
比較例14	アンバーリスト15	6.0	3.7
比較例15	ドデカタングストケイ酸	3.0	11.7
比較例16	ドデカタングストケイ酸	6.0	6.8
比較例17	ドデカタングストリン酸	3.0	8.4
比較例18	ドデカタングストリン酸	6.0	5.1
比較例19	H-ZSM-5	6.0	5.2

【0045】実施例91~94

水の導入速度をそれぞれ0.01、0.03、0.13
および0.25g/Hrに代えた以外は総て実施例74
と同一の条件で6時間の反応を行った。結果は表11に*

*示したように、それぞれ水の添加効果による酢酸エチル
の生成量の増大が認められた。

【0046】

【表11】

表11

	水導入速度(g/Hr)	酢酸エチル収率(%)
実施例91	0.01	22.8
実施例92	0.03	26.9
実施例93	0.13	27.7
実施例94	0.25	23.0

【0047】実施例95~98

水の導入速度をそれぞれ実施例91~94の量に代えた
以外は総て実施例80と同一の条件で反応を行った。結
果は表12に示したように酢酸エチルの収率増大が水添※

※加によってもたらされた。

【0048】

【表12】

表12

	水導入速度(g/Hr)	酢酸エチル収率(%)
実施例95	0.01	23.1
実施例96	0.03	28.3
実施例97	0.13	29.0
実施例98	0.25	24.1

【0049】実施例99

触媒をドデカタングストリン酸のプロトンの80%を酢
酸セシウムによりセシウムイオンと交換し、更にその後
2%を炭酸カリウムにより交換したもの5mlとした以
外は総て実施例73と同一の条件で反応を行った。この
結果、酢酸エチルは収率28.3%で生成した。このこ
とより、イオン交換に使用する化合物には触媒活性は影
響されていない事が分かる。

【0050】実施例100

触媒をドデカタングストリン酸のプロトンの80%を酢
酸セシウムによりセシウムイオンと交換し、更にその後
2%を酢酸鉄により交換したもの5mlとした以外は総
て実施例79と同一の条件で反応を行った。この結果、
酢酸エチルは収率28.3%で生成した。このことよ
り、イオン交換に使用する化合物には触媒活性は影響さ
れていない事が分かる。

【0051】実施例101~102

反応温度をそれぞれ150℃又は200℃とした以外は
総て実施例73と同一の条件で反応を行った。結果は表
13に掲げたようにそれぞれ良い収率で酢酸エチルが生
成した。

【0052】実施例103~104

反応温度をそれぞれ150℃又は200℃とした以外は
総て実施例79と同一の条件で反応を行った。結果は表
13に掲げたようにそれぞれ良い収率で酢酸エチルが生
成した。

【0053】実施例105~106

反応温度をそれぞれ150℃又は200℃とした以外は
総て実施例85と同一の条件で反応を行った。結果は表
13に掲げたようにそれぞれ良い収率で酢酸エチルが生
成した。

【0054】

【表13】

21

22

表13

	触媒	反応温度 (°C)	酢酸エチル収率 (%)
実施例101	PW-Cs(80)-K(2)	150	17.4
実施例102	PW-Cs(80)-K(2)	200	31.2
実施例103	PW-Cs(80)-Fe(2)	150	17.7
実施例104	PW-Cs(80)-Fe(2)	200	31.9
実施例105	PW-Cs(80)-Cu(2)	150	17.1
実施例106	PW-Cs(80)-Cu(2)	200	31.2

【0055】実施例107

触媒、原料導入速度等の条件は総て実施例79と同一の条件で反応時間（原料導入時間）を30時間とし、各々6時間毎に集められた反応液をそれぞれ分析して、酢酸エチルの生成量を求めた。結果は表14に示したように*

*触媒は30時間を経過しても依然、充分な活性を維持している事が分かる。

【0056】

【表14】

表14

No	ラップサンプル (Hr~Hr)	酢酸エチル収率 (%)
1	0~6	29.5
2	6~12	29.3
3	12~18	29.7
4	18~24	28.9
5	24~30	29.4

【0057】実施例108

触媒、原料導入速度等の条件は総て実施例85と同一の条件で反応時間（原料導入時間）を30時間とし、各々6時間毎に集められた反応液をそれぞれ分析して、酢酸エチルの生成量を求めた。結果は表15に示したように※

※触媒は30時間を経過しても依然、充分な活性を維持している事が分かる。

【0058】

【表15】

表15

No	ラップサンプル (Hr~Hr)	酢酸エチル収率 (%)
1	0~6	28.9
2	6~12	28.2
3	12~18	29.3
4	18~24	28.4
5	24~30	29.1

【0059】実施例109~114

表16に掲げた触媒を用い、エチレン導入速度をそれぞれ65mmol/Hrおよび260mmol/Hrとした以外は総て実施例73、79および85と同一の条件

で反応を行った。結果は表16に示したように良い収率で酢酸エチルの生成が認められた。

【0060】

【表16】

表16

触媒	エチレン導入速度 (mmol/Hr)	酢酸エチル収率 (%)
----	-----------------------	-------------

23

実施例109	PW-Cs(80)-K(2)	65.0
実施例110	PW-Cs(80)-K(2)	260.0
実施例111	PW-Cs(80)-Fe(2)	65.0
実施例112	PW-Cs(80)-Fe(2)	260.0
実施例113	PW-Cs(80)-Cu(2)	65.0
実施例114	PW-Cs(80)-Cu(2)	260.0

24

23.7	
25.6	
25.1	
26.9	
24.4	
26.2	

【0061】実施例115

実施例79に比較して、酢酸、水およびエチレンの導入速度を2倍とした以外は総て実施例79と同一の条件で反応を行った結果、酢酸エチルは収率23.3%で生成した。

【0062】実施例116~121

ドデカタングストリン酸のプロトンをそれぞれ、表17に示したように、炭酸セシウムによりセシウムイオン*

表17

	プロトン交換率 (%)		酢酸エチル収率 (%)
	Cs	Fe (II)	
実施例116	80	0.5	29.9
実施例117	80	5.0	28.5
実施例118	50	2.0	23.2
実施例119	70	2.0	26.6
実施例120	30	15.0	19.1
実施例121	90	0.5	15.7

【0064】実施例122~127

ドデカタングストリン酸のプロトンをそれぞれ、表18に示したように、炭酸セシウムによりセシウムイオンと、酢酸銅(2価)により銅イオン(2価)で交換した触媒を使用した以外は総て実施例85と同一の条件で反

表18

	プロトン交換率 (%)		酢酸エチル収率 (%)
	Cs	Cu (II)	
実施例122	80	0.5	29.5
実施例123	80	5.0	28.0
実施例124	50	2.0	22.4
実施例125	70	2.0	26.1
実施例126	30	15.0	17.6
実施例127	90	0.5	15.1

【0066】実施例128~130

内径10mm、長さ300mmのSUS-316製反応管中にドデカタングストリン酸のプロトンの80%を炭酸セシウムを用いてセシウムイオンと交換し、更に、その後プロトンの2%を酢酸鉄(2価)により鉄イオンに交換した触媒を20ml充填し、これを180

*と、酢酸鉄(2価)により鉄イオン(2価)で交換した触媒を使用した以外は総て実施例79と同一の条件で反応を行った。結果は表17に示したように、それぞれのプロトンのセシウムイオンおよび鉄イオンの交換率で酢酸エチルがよい収率で生成した。

【0063】

【表17】

※応を行った。結果は表18に示したように、それぞれのプロトンのセシウムイオンおよび鉄イオンの交換率で酢酸エチルがよい収率で生成した。

【0065】

【表18】

℃に加熱し、この温度に保持して、酢酸150mmol/Hr、水0.28g/Hrおよびエチレン450mmol/Hrの流入速度とし、これを蒸発忌中で蒸発および混合して、反応管に導入し反応を行った。反応管から排出されたガスは冷却し、反応液を容器に捕集し、反応終了後この反応液を分析した。この際、反応圧力をそれ

25

それ2、5および10 kg/cm² ゲージ圧力に反応管中を維持して、それぞれ6時間反応を行った。反応結果は表19にに掲げたように、反応圧力を増大させる事*

表19

	反応圧力 (Kg/cm ² G)	酢酸エチル収率 (%)
実施例128	2	34.2
実施例129	5	39.0
実施例130	10	51.3

【0068】実施例131~133

触媒としてドデカタングストリン酸のプロトンの80%を炭酸セシウムを用いてセシウムイオンと交換し、更に、その後プロトンの2%を酢酸銅(2価)により銅(2価)イオンに交換した触媒を使用した以外は総て実

表20

	反応圧力 (Kg/cm ² G)	酢酸エチル収率 (%)
実施例131	2	33.8
実施例132	5	38.2
実施例133	10	51.1

【0070】実施例134~136

触媒としてドデカタングストリン酸のプロトンの80%を炭酸セシウムを用いてセシウムイオンと交換し、更に、その後プロトンの2%を炭酸カリウムによりカリウムイオンに交換した触媒を使用した以外は総て実施例1★

表21

	反応圧力 (Kg/cm ² G)	酢酸エチル収率 (%)
実施例134	2	33.5
実施例135	5	37.9
実施例136	10	49.8

【0072】

【発明の効果】本発明に従えば、リンタングステン酸のプロトンの一部をセシウム金属カチオンと更に周期律表においてセシウム以外の1族金属カチオン、6族金属カチオン、8族金属カチオン、9族金属カチオン、10族金属カチオン、11族金属カチオンおよび14族金属カチオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属カチオンで交換されたリンタングステン酸の金属塩固体触媒を用いて、エチレンと酢酸とを気相状態で反応を行う事によって極めて効率よく酢酸エチルを製造可能とするものである。更に、反応系内に導入等により水を共存させることで酢酸エチルの製造の効率を高める事が出来

26

*で、酢酸エチルの収率の増大が認められた。

【0067】

【表19】

※実施例122~124と同一の条件で、反応圧力をそれぞれ2、5および10 kg/cm² ゲージ圧力で反応を行った。結果は表20に示した。

【0069】

【表20】

★22~124と同一の条件で、反応圧力をそれぞれ2、5および10 kg/cm² ゲージ圧力で反応を行った。結果は表21に示した。

【0071】

【表21】

る。この際に、セシウムカチオンの交換率を80%程度とし、セシウム以外のアルカリ金属カチオン又は鉄族金属カチオンの交換率を2%程度とし、仕込み酢酸および水の総重量に対する水の仕込み量を重量%で3%とする事でより高い触媒活性を発現する。加えて、本発明方法を実施すれば、触媒は、長時間反応を継続しても、その触媒活性は維持され、劣化をしない極めて優れた触媒となり、工業的使用に耐え得る触媒となる。この結果、従来の触媒のような、触媒活性の低さ、触媒耐久製の欠如等を総て克服する極めて効果的な酢酸エチルの製造方法を提供する事が可能となった。

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平3-344669
 (32) 優先日 平3(1991)12月26日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平3-344670
 (32) 優先日 平3(1991)12月26日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平3-344671
 (32) 優先日 平3(1991)12月26日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平3-344672
 (32) 優先日 平3(1991)12月26日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平3-344673
 (32) 優先日 平3(1991)12月26日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平4-2777
 (32) 優先日 平4(1992)1月10日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平4-2778
 (32) 優先日 平4(1992)1月10日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平4-2779
 (32) 優先日 平4(1992)1月10日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平4-5673
 (32) 優先日 平4(1992)1月16日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平4-5674
 (32) 優先日 平4(1992)1月16日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-170698

(43) 公開日 平成5年(1993)7月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/14		8018-4H		
B 0 1 J 23/28	X	8017-4G		
23/30	X	8017-4G		
27/188	X	7038-4G		
27/19	X	7038-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-317415	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成3年(1991)11月5日	(72) 発明者	鈴木 俊郎 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
		(72) 発明者	西山 政明 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
		(72) 発明者	佐野 健一 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
		(74) 代理人	弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低級脂肪酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高活性で、寿命の長い触媒を用いて低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化して高空時収率で低級脂肪酸エステルを工業的に製造する方法を開発する。

【構成】 リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸及びケイモリブデン酸の(1)セシウム塩、(2)ルビジウム塩、(3)タリウム塩、(4)アンモニウム塩、及び(5)カリウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロポリ酸塩の触媒を、含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類と予め気相で接触処理した触媒を用いる低級脂肪酸エステルの製造方法により目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸及びケイモリブデン酸のセシウム塩、ルビジウム塩、タリウム塩、アンモニウム塩、及びカリウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロポリ酸塩からなる触媒を使用して、気相反応により低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化する低級脂肪酸エステル製造法において、該触媒を、予め含水または無水の有機カルボン酸類および/または有機カルボン酸エステル類と気相で接触処理した前記触媒を用いることを特徴とする低級脂肪酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高活性で寿命の長い触媒を用いて低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化して低級脂肪酸エステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、低級脂肪酸と低級オレフィンを反応させて低級脂肪酸エステルを製造する方法としては、強酸性陽イオン交換樹脂を用いる方法、リン酸等の鉱酸、リンタングステン酸等のヘテロポリ酸を触媒として用いる方法（特公昭53-6131号公報）、芳香族ジスルホン酸および/またはそのエステルを触媒として用いる方法（特開昭57-183743号公報）等が知られている。

【0003】 また、本発明者等は先に、ヘテロポリ酸の酸性塩を触媒として用い、効率よく低級脂肪酸エステルを製造する方法を開発した（特願平2-258233号および特願平2-260242号明細書に記載の方法）。しかしながら、本発明者等の知見では、該触媒を用いる場合、反応初期には活性が高く、高い空時収率でカルボン酸エステルが得られるが、反応進行につれて、触媒活性が低下し、次第にカルボン酸エステルの空時収率が下がり、工業ベースでカルボン酸エステルを製造する場合には未だ解決すべき点が残されている。

【0004】 一方、従来、カルボン酸エステルの収率向上あるいは長期間活性を維持するために、水蒸気を反応系内に導入する方法がある（特開昭57-176926号公報、特開昭48-39425号公報）。しかし、カルボン酸エステルの収率向上あるいは触媒の活性維持については改善の余地があり、活性低下のない触媒の開発が要求されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 高活性で寿命の長い触媒を用いて低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化して低級脂肪酸エステルを高空時収率で製造することができるような工業生産に適した低級脂肪酸エステルの製造方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 以上のような背景から、

本発明者等は前記のヘテロポリ酸の酸性塩触媒の活性低下を防止し、長時間にわたって効率よくカルボン酸エステルを製造する方法を見出すべく鋭意研究を重ねた結果、カルボン酸エステル合成反応前に、ヘテロポリ酸の酸性塩触媒を含水または無水の有機カルボン酸類および/または有機カルボン酸エステル類と予め接触処理した触媒を用いることにより、初期活性が高く且つ活性低下も全く起こらなくなることを予想外にも発見し、本発明を成すに至った。

【0007】 本発明の請求項1の発明は、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸及びケイモリブデン酸のセシウム塩、ルビジウム塩、タリウム塩、アンモニウム塩、及びカリウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロポリ酸塩からなる触媒を使用して、気相反応により低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化する低級脂肪酸エステルの製造法において、該触媒を、予め含水または無水の有機カルボン酸類および/または有機カルボン酸エステル類と気相で接触処理した前記触媒を用いることを特徴とする低級脂肪酸エステルの製造方法である。

【0008】 本発明で用いる含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類による該触媒の気相接触処理は、該触媒を含水または無水の有機カルボン酸類および/または有機カルボン酸エステル類を含有する状態下の気相で接触させればよく、低級脂肪酸エステル製造用反応器中または別の処理器中で、オレフィンの供給を絶って実施することができる。

【0009】 本発明で用いる含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類含有雰囲気は、含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類自体のみを含有する雰囲気であってもよく、また含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類と不活性ガス（例えば、空気、窒素またはヘリウム等）との混合物であってもよい。不活性ガスとの混合物を用いることにより安全性も向上するので好ましい。本発明において、含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類と不活性ガスとの混合比率は特に限定されるものではない。

【0010】 本発明で用いる有機カルボン酸類または有機カルボン酸エステル類としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸類、およびギ酸エステル、酢酸エステル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチル等の有機カルボン酸エステル類を挙げることができる。

【0011】 また、本発明で用いる有機カルボン酸類または有機カルボン酸エステル類としては、本発明の低級脂肪酸エステルの製造方法で用いる原料の低級脂肪酸と同一の有機カルボン酸を用いたり、本発明の低級脂肪酸エステルの製造方法により生成する低級脂肪酸エステルと同一の有機カルボン酸エステルを用いることが好まし

いが、特にこれらに限定されるものではない。

【0012】該触媒を含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類含有雰囲気と接触処理する時の圧力は、約1〜30気圧が適当である。より好ましくは2〜10気圧である。1気圧以下では処理効率が悪くて実用的ではない。本発明の方法により工業的に低級脂肪酸エステルを製造する反応器の耐圧が30気圧である場合は上記圧力として30気圧を使用することができるなど、上記圧力は反応器の性能によって決めることができる。

【0013】本発明で用いる含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類による接触処理の温度は約50℃〜500℃の範囲が適当であるが、より好ましい温度範囲は100℃〜250℃である。500℃以上の温度では、ヘテロポリ酸塩の結晶構造の損失が大きく、また、50℃以下の温度では、処理効率が悪くなり実用的ではない。

【0014】本発明で用いる含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類による接触処理の時間は有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類の蒸気圧および接触処理の温度に依存して変化する。一般的に接触処理の時間はこれらの条件が過酷なほど短くてよい。

【0015】本発明で用いる触媒としては、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸及びケイモリブデン酸のセシウム塩、ルビジウム塩、タリウム塩、アンモニウム塩、及びカリウム塩からなる群から選ばれた少なくとも1種のヘテロポリ酸塩を挙げることができる。

【0016】本発明で用いるヘテロポリ酸酸性塩は、それ自体で用いてもよく、また担体に担持させて用いてもよい。担体としては、一般に担体として用いられる多孔質物質、あるいは多孔質に造粒できる物質であればよく、例えば、シリカ、珪藻土、チタニア、活性炭等を挙げることができる。

【0017】本発明で用いる低級脂肪酸としては、炭素数4以下の飽和あるいは不飽和脂肪酸であり、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸、クロトン酸等を挙げることができる。

【0018】本発明で用いる低級オレフィンとしては、炭素数4以下のオレフィンであり、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2等を挙げることができる。炭素数5以上のオレフィンを用いると、脂肪酸エステルの生成反応速度が遅くなり、この反応速度を早くするために反応圧力、あるいは反応温度を高くすると、重合物等の副生物が増大するばかりでなく、触媒寿命が著しく短くなるので好ましくない。

【0019】本発明で低級脂肪酸を低級オレフィンでエステル化して低級脂肪酸エステルを製造する方法における反応形式は、気相反応である。この反応の反応条件は

特に限定されるものではなく、好ましく使用できる反応条件としては、例えば約50〜500℃の範囲の温度、約1〜30気圧の反応圧力、低級脂肪酸と低級オレフィンとの混合ガスの標準状態における空間速度(SV)約300〜5000 hr⁻¹等を挙げることができる。

【0020】

【実施例】次に本発明を詳細に説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り実施例に限定されるものではない。

例1；(Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀触媒の調製法)

10 市販のリンタングステン酸(和光純薬製)水溶液を1Lのフラスコに入れ、これに硝酸セシウム水溶液を滴下した。ここで析出した白色沈殿物中の水を蒸発させ、残った粘土状物質をシャーレに取り出して乾燥器に入れ、空气中、150℃で6時間乾燥した。この乾燥物を粉碎した後、打錠成型して直径5mmφ高さ5mmの円柱状触媒を得た。

【0021】〈実施例1〉例1で調製した触媒50ccを反応器に充填し、温度160℃、圧力8Kg/cm²Gで窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスを流速50L/hにて20Hr接触させた。続いて、温度150℃、圧力5Kg/cm²Gで酢酸：エチレン：水蒸気を容積比7：92：1の割合で混合したガスを流速75L/hにて導入し、反応を行った。生成反応ガスを冷却し、凝縮した反応捕集液をガスクロマトグラフィーにて分析し、生成した酢酸エチルの収率を経時的に追跡した。

【0022】その結果、収率は反応開始から1Hr後の収率が59.6%、96Hr後の収率が58.9%、240Hr後の収率が58.9%であり、長期にわたって高活性が維持された。

【0023】〈実施例2〉実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm²Gで窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。これを触媒として用い、前述(実施例1)の反応条件で反応を行った。

【0024】〈実施例3〉実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm²Gで窒素：酢酸を容積比75：25の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。これを触媒として用い、前述(実施例1)の反応条件で反応を行った。

【0025】〈実施例4〉実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm²Gで窒素：酢酸エチルを容積比75：25の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。これを触媒として用い、前述(実施例1)の反応条件で反応を行った。

【0026】〈実施例5〉実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、

圧力8Kg/cm² Gで窒素：酢酸n-プロピルを容積比75：25の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。これを触媒として用い、前述（実施例1）の反応条件で反応を行った。

【0027】（実施例6）実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm² Gで窒素：プロピオン酸を容積比75：25の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。これを触媒として用い、前述（実施例1）の反応条件で反応を行った。

【0028】（実施例7）実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm² Gで窒素：酢酸を容積比75：25の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。続いて、温度160℃、圧力1Kg/cm² Gでアクリル酸：エチレン：水蒸気を容積比1：17：2の割合に混合したガスを流速55L/hにて導入し、反応をおこなった。生成反応ガスを冷却し、凝縮した反応補集液をガスクロマトグラフィーにて分析し、生成したアクリル酸エチルの収率を経時的に追跡した。

【0029】（実施例8）触媒にリンタングステン酸のK塩を用いた以外は実施例1と同様の反応装置を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm² Gで窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。これを触媒として用い、前述（実施例1）の反応条件で反応を行った。

【0030】（実施例9）触媒にリンタングステン酸のK塩を用いた以外は実施例7と同様の方法にて行った。

【0031】（実施例10）実施例1と同様の反応装置および触媒を用いて、前処理条件として、温度160℃、圧力8Kg/cm² Gで窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスを流速50L/hにて10Hr接触させた。続いて、温度160℃、圧力8Kg/cm² Gで酢酸：プロピレン：水蒸気を容積比7：92：1の割合に混合したガスを流速75L/hにて導入し、反応を行った。生成反応ガスを冷却し、凝縮した反応補集液をガスクロマトグラフィーにて分析し、生成した酢酸イソプロピルの収率を経時的に追跡した。

【0032】（実施例11）触媒にケイタングステン酸のCs塩を用いた以外は実施例2と同様の方法にて行った。

【0033】（実施例12）触媒にリンモリブデン酸のCs塩を用いた以外は実施例2と同様の方法にて行った。

【0034】（比較例1）実施例1において、前処理条件としての窒素：酢酸：水蒸気を容積75：15：10の割合に混合したガスとの接触を省略した。

10 【0035】（比較例2）実施例8において、前処理条件としての窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスとの接触を省略した。

【0036】（比較例3）実施例7において、前処理条件としての窒素：酢酸を容積比75：25の割合に混合したガスとの接触を省略した。

【0037】（比較例4）実施例9において、前処理条件としての窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスとの接触を省略した。

20 【0038】（比較例5）実施例10において、前処理条件としての窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスとの接触を省略した。

【0039】（比較例6）実施例11において、前処理条件としての窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスとの接触を省略した。

【0040】（比較例7）実施例12において、前処理条件としての窒素：酢酸：水蒸気を容積比75：15：10の割合に混合したガスとの接触を省略した。

【0041】これらの結果を併せて表1および表2に示す。実施例1～12の結果から、本発明で用いる触媒のヘテロポリ酸を予め、含水または無水の有機カルボン酸類あるいは有機カルボン酸エステル類と気相で接触処理することによって、初期の触媒活性が高く、触媒寿命が長くなり、高い空時収率で低級脂肪酸エステルを製造できることが判る。一方、比較例1～7の結果から、予め気相で接触処理しない触媒を用いた場合は、初期の触媒活性が低く、触媒寿命が短く、空時収率も低いことが判る。

【0042】

【表1】

	触媒	処理条件		反応条件			収率(%)		
		処理ガス組成 (mol%)	時間 (H)	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² G)	原料混合ガス (mol%)	1時間後	96時間後	240時間後
1	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	20	150	5	17/17/82	59.8	58.9	58.9
2	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	10	150	5	17/17/82	55.5	52.7	—
3	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸 75/25	10	150	5	17/17/82	54.2	51.3	—
4	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸エチル 75/25	10	150	5	17/17/82	57.0	53.5	53.3
5	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸n-ブチル 75/25	10	150	5	17/17/82	55.8	50.1	—
6	リンガスリン酸の混合物	窒素/プロピオン酸 75/25	10	150	5	17/17/82	58.2	50.4	—
7	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸 75/25	10	180	1	17/17/82	46.8	42.0	—
8	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	10	150	5	17/17/82	51.5	49.9	—
9	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	10	160	1	17/17/82	41.5	37.1	—
10	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	10	150	5	17/17/82	60.2	58.7	58.7
11	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	10	150	5	17/17/82	51.4	48.9	—
12	リンガスリン酸の混合物	窒素/酢酸/水蒸気 75/15/10	10	150	5	17/17/82	27.7	27.0	—

【0043】

【表2】

	触媒	処理条件		反応条件			収率(%)		
		処理ガス組成 (mol%)	時間 (H)	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ² G)	原料混合ガス (mol%)	1時間後	9.8時間後	24.0時間後
1	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		150	5	15% / 酢酸 / 水蒸気 92 / 7 / 1	55.3	44.5	-
2	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		150	5	15% / 酢酸 / 水蒸気 92 / 7 / 1	48.7	38.2	-
3	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		160	1	15% / 酢酸 / 水蒸気 17 / 1 / 2	42.0	29.1	-
4	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		160	1	15% / 酢酸 / 水蒸気 17 / 1 / 2	40.6	28.8	-
5	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		150	5	70% / 酢酸 / 水蒸気 92 / 7 / 1	57.9	46.1	-
6	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		150	5	15% / 酢酸 / 水蒸気 92 / 7 / 1	50.2	38.9	-
7	リタンガフン酸 のセッケン塩	未処理		150	5	15% / 酢酸 / 水蒸気 92 / 7 / 1	26.6	18.9	-
比較例									

表1の続き

【0044】

【発明の効果】本発明においては、触媒のヘテロポリ酸を予め、含水または無水の有機カルボン酸類および有機カルボン酸エステル類と気相で接触処理するので、初期

の触媒活性が高く、触媒寿命も長くなり、高い空時収率で低級脂肪酸エステルを製造できるようになり、その産業上の利用価値は非常に高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 31/34	X	7821-4G		
C 0 7 C 67/04				
69/54	Z	8018-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

(72) 発明者 西野 宏
 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式
 会社大分工場内

(72) 発明者 山田 賢二
 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式
 会社大分工場内